

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PREPARATION OF DIMETHYLHEXAMETHYLENEDIAMINE

Patent Number: JP60048951
Publication date: 1985-03-16
Inventor(s): TASHIRO SHIGERU; others: 01
Applicant(s): ASAHI KASEI KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP60048951
Application Number: JP19830156275 19830829
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C87/14; B01J25/00; C07C85/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the titled compound useful as a raw material for agricultural chemicals, drugs, and transparent nylon in high yield in high selectivity, by hydrogenating dimethyladiponitrile in a lower alkyl alcohol solvent by the use of a Raney catalyst and a basic cocatalyst.

CONSTITUTION:In $\geq 10\text{wt}\%$ solution of a Raney nickel catalyst obtained by developing a Raney nickel alloy in an aqueous solution of NaOH in a lower alcohol such as preferably ethyl alcohol, dimethyladiponitrile is hydrogenated in the presence of a basic cocatalyst of an alkali metal hydroxide such as NaOH, etc. at 50-160 deg.C at $\geq 10\text{kg/cm}^2$ H_2 partial pressure for $\geq 1\text{hr}$, the catalyst is separated from the reaction solution by a filter, and purified by distillation, etc., to give high-purity dimethylhexamethylenediamine.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-48951

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月16日

C 07 C 87/14
B 01 J 25/00
C 07 C 85/12

7118-4H

7059-4G

7118-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ジメチルヘキサメチレンジアミンの製造法

⑮ 特 願 昭58-156275

⑯ 出 願 昭58(1983)8月29日

⑰ 発 明 者 田 代 茂 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者 清 水 俊 雄 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルヘキサメチレンジアミンの製造法

2. 特許請求の範囲

ジメチルアジボニトリルを低級アルキルアルコール溶媒中で、ラネー触媒及び塩基性助触媒を用いて水素添加することを特徴とするジメチルヘキサメチレンジアミンの製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジメチルアジボニトリル(以下DMADNと略す)を水素添加し、高収率、高選択率でジメチルヘキサメチレンジアミン(以下DMHMDと略す)を製造する方法に関するものである。

DMHMDは、農薬、医薬の原料として有用であるほか、透明ナイロンの原料として重要な物質である。

DMADNからDMHMDを製造する従来技術としては、DMADNをラネーニッケルの存在下で水素添加して製造する方法(Tetrahedron letter, 1970 P-3791~4)が提案されているが、この製

法は詳細な説明がなく単にラネーニッケルを用い水素添加を行うと記載されているだけであり詳細な製法は分らないが、反応収率はDMHMDで56%、ジメチルヘキサメチレンジアミン(以下DMHMIと略す)で9%と記載されており、反応収率からでは工業的な製造法としては十分なものとはいえない。

本発明者らは、DMHMDの収率が高収率で且つ工業的に容易に実施しうる方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、低級アルキルアルコール溶媒中で、ラネー触媒及び助触媒を用いて水素添加することで、極めて高収率で容易にDMHMDを製造しうることを見出した。

本発明は、DMHMDの収率が高収率で、且つ工業的に有利なDMHMDの製造する方法を提供することを目的とするものである。

上記目的を達成した本発明のDMHMDを製造する方法は、ジメチルアジボニトリルを低級アルキルアルコール溶媒中で、ラネー触媒及び塩基性助触媒を用いて水素添加することを特徴とするもので

ある。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の水素添加反応は低級アルキルアルコールの溶液中で行なう必要がある。低級アルキルアルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等が用いられる。しかし、メチルアルコール、プロピルアルコールは収率が低下するため、エチルアルコールを用いることが好ましい。

低級アルキルアルコールの濃度としては、10%以上あればよく、10%以下ではDMHMDの収率が低下する。又、上限濃度としては、反応器の容積効率、精製工程での用役コスト等の経済性から決められる。

本発明において、触媒はラネー触媒を用いることが必要である。ラネー触媒としては、ラネーニッケル触媒、ラネーコバルト触媒であり、経済性の点からラネーニッケル触媒を用いることが好ましい。

触媒量としては、仕込みDMADNに対して重量比

-3-

力によつて決まるが、通常1時間以上あればよい。

反応液の攪拌としては、触媒が反応液中に均一に分散する攪拌であればよい。

反応方法としては、原料を一度に仕込みDMADNを消費するまで反応を行う回分式か、原料を連続で仕込み、生成物を連続で抜き出す連続方式等がある。

反応液の精製方法としては、常法によつて行うことができる。例えば、反応液からフィルター等で触媒を分離した後、蒸留で精製し、高純度のDMHMDを得る方法である。

以上詳述した如く、本発明の適用により1) 高収率でDMHMDを得ることができる。2) 副生成物がほとんど生成されないのので、DMHMDの精製が極めて容易に行うことができる。などの効果がもたらされる。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例1

圧力計、安全弁、ガス抜き弁、ガス供給弁、及

-5-

で0.002以上用いられればよく、0.002以下では反応が進まない。触媒量の上限としては制限がないが、触媒コスト、及び攪拌上からおのずと制限される。

本発明においては、塩基性助触媒を用いる必要がある。塩基性助触媒としては、アルカリ金属の水酸化物であり、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等である。このうち経済性の点から水酸化ナトリウムを用いることが好ましい。

塩基性助触媒の使用量としては、反応液中の濃度として0.1重量%以上あればよい。0.1重量%以下の場合には反応が進行しない。

反応温度としては、50℃～160℃の範囲で行うことが好ましい。50℃以下では反応は進まず、160℃以上では反応収率が低下する。

反応圧力としては、ほぼ溶媒の分圧と水素分圧とからなるが、水素分圧としては触媒量及び反応温度にもよるが、通常10kg/cm²以上あればよい。10kg/cm²以下の場合には反応が十分進まない。

反応時間としては、触媒量、反応温度、反応圧

-4-

び攪拌機付ステンレス製の内容積100ccのオートクレーブ(以下単にオートクレーブと略す)に、市販のラネーニッケル合金(Ni:Al:Fe重量比=50:49.5:0.5)をNaOH水溶液で展開した後水洗して得られたラネーニッケル触媒0.5gをエチルアルコールで水を置換したものとDMADN 20g、30%-NaOH水溶液0.3g、エチルアルコール30gを仕込んだ後、オートクレーブ内の空気を最初置素、次いで水素で置換し水素を20kg/cm²まで導入した。(尚、水素ガスは150kg/cm²に充填されたボンベより、定圧弁を経由して反応圧力が一定になる様供給される。)次にヒーターで加熱して昇温し、同時に攪拌機によつてオートクレーブ内を回転数1000RPMで攪拌した。昇温開始後15分で設定温度85℃に到達したので反応開始とした。反応中は温度、圧力を保持する様に調整しながら水素添加を行なった。反応開始後、90分経過した時点で水素の供給を停止し、オートクレーブを冷却し反応を停止した。反応終了後、反応液の重量測定、ガスク

-6-

ロマトグラフでの分析結果から、反応成績は DMADN の転化率で 100%、DMHMD の選択率で 99.8% であった。副生成物としては、ガスクロマトグラフでは検出されなかった。

実施例 2

実施例 1 のエチルアルコールからメチルアルコールに変更する以外は全て実施例 1 と同一条件で水添反応を行ったところ、反応成績は、DMADN の転化率で 100%、DMHMD の選択率で 92.8%、副生成物である DMHMI の選択率は 5.4% であった。

実施例 3

実施例 1 のラネーニッケル触媒の代わりに、市販のラネーコバルト合金 (Al : Co 重量比 = 50 : 50) を NaOH 水溶液で脱炭した後水洗して得られたラネーコバルト触媒 0.5 g をエチルアルコールで水を置換したものを用いる以外は実施例 1 と同様にして水添反応を行ったところ、反応成績は DMADN の転化率で 100%、DMHMD の選択率で 98.2%、DMHMI の選択率で 1.4% であった。

実施例 4

実施例 1 の 30% - NaOH 水溶液 0.3 g から 30% - KOH 水溶液 0.3 g へ、反応温度 85℃ から 120℃ へ変更する以外は実施例 1 と同様にして水添反応を行ったところ、反応成績は、DMADN の転化率で 100%、DMHMD の選択率で 99.1%、DMHMI の選択率で 0.5% であった。

特許出願人 旭化成工業株式会社